

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256692
(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C10M169/04
C10M137/08
//C10M169/04
C10M101:02
C10M105:18
C10M105:14
C10M107:24
C10M129:28
C10M137:04
C10N 30:02
C10N 30:06
C10N 40:36

(21)Application number : 11-058387

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1999

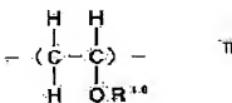
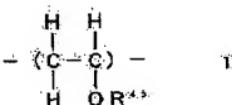
(72)Inventor : SAKAGAMI SHUICHI
TAKEI MASAHIKO
JIDO YOICHIRO
TAKAGI MINORU
TOMINAGA SHOICHI

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refrigerator oil composition which is excellent in decreasing friction in both the oily region and the extreme pressure region of a friction part between an Al material and an iron material by compounding a base oil comprising a mineral oil and/or a synthetic oil with a partial ester of a polyhydric alcohol and a fatty acid and an acidic phosphoric ester (amine salt), each in a specified amount.

SOLUTION: Based on the composition, 0.01-5 wt.% partial ester of a polyhydric alcohol, preferably a tri- or tetrahydric alcohol, and a fatty acid, preferably a 12-24C fatty acid and 0.001-1 wt.% acidic phosphoric ester (amine salt) are compounded into a base oil. Preferably, the base oil is at least one oxygen-containing synthetic oil selected from among polyvinyl ethers, polyol esters, and polyalkylene glycols. A polyvinyl ether which is a copolymer having structural units represented by formula I and structural units represented by formula II is preferable. In the formulas, R45 is a 1-3C hydrocarbon group; and R46 is a 3-20C hydrocarbon group provided that R45 is not the same as R46.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出版公開番号

特開2000-256692

(P2000-256692A)

(43)公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51)Int CL' C 10 M 169/04 137/08 // (C 10 M 169/04 101:02 105:18

識別記号

F I
C 10 M 169/04
137/08

テ-マ-ト(参考)
4 H 10 4

審査請求 未請求 開求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平11-58387
(22)出願日 平成11年3月5日 (1999.3.5)

(71)出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72)発明者 坂上 実一
千葉県市原市師崎海岸24番地4
(72)発明者 武居 正彦
千葉県市原市師崎海岸24番地4
(72)発明者 藤道 陽一郎
千葉県市原市師崎海岸24番地4
(72)発明者 高木 実
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(74)代理人 100081765
弁理士 東平 正道

最終頁に統く

(54) [発明の名称] 冷凍機油組成物

(57) [要約]

【課題】 優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鉄材との摩擦部分において、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦低減効果を示すことができ、環境汚染をもたらさないR134a等の非塩素系フロン冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適な冷凍機油組成物を提供する。

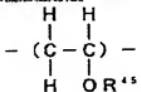
【解決手段】 植油及び/又は合成油からなる基油に、組成物全量基準で、(a)多価アルコールと脂肪酸との部分エステルを0.01~5重量%及び(b)酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩を0.001~1重量%配合する冷凍機油組成物である。

FP04-0242
00W0-NM
04.11.09
SEARCH REPORT

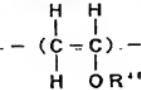
【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉱油及び/又は合成油からなる基油に、組成物全量基準で、(a) 多価アルコールと脂肪酸との部分エステルを0.01~5重量%及び(b) 酸性リソニ酸エステル類又はそのアミン塩を0.001~1重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項2】 (a) 成分が、最もしくは4価の多価アルコールと炭素数12~24の脂肪酸との部分エステルである請求項1記載の冷凍機油組成物。



(式中、R'4は炭素数1~3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。) で表され



(式中、R'4は炭素数3~20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。) で表される構成単位(A)と有するポリビニルエーテル共重合体(ただし、構成単位(A)のR'4と構成単位(B)のR'4は同一ではない。) である請求項4記載の冷凍機油組成物。

【請求項6】 構成単位(A)において、R'4がエチル基であり、構成単位(B)において、R'4がイソブチル基である請求項5記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍機油組成物に関する、さらに詳しくは、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鉄材との摩擦部分において、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦・摩耗低減効果を示すことができ、環境汚染をもたらさないR134a等の非塩素系フロン冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適な冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機(膨胀弁など)、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機においては、冷媒として、従来ジクロロジフルオロメタン(R12)やクロロジフルオロメタン(R22)などが多く用いられ、また潤滑油としては、種々の鉱油や合成油が用いられてきた。

【0003】 しかしながら、R12やR22は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらす

【請求項3】 基油が、含酸素系合成油である請求項1又は2に記載の冷凍機油組成物。

【請求項4】 含酸素系合成油が、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル及びポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である請求項3記載の冷凍機油組成物。

【請求項5】 ポリビニルエーテルが、下記一般式(XI)X)

【化1】

... (XIX)

る構成単位(A)と下記一般式(XX)

【化2】

... (XX)

おそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒としてハイドロフルオロカーボンなどの非塩素系フロン化合物が注目されるようになつた。この非塩素系フロン化合物、特にR134aに代表されるハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがない上、従来からの冷凍機の構造をほとんど変更することなく、R12等と代替が可能であるなど、圧縮型冷凍機油として好ましいものである。

【0004】 この新しい代替フロン系冷媒は、従来のフロン系冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレングリコール、ポリエチル、ポリオールエステル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、アルキルベンゼンなどを基油とし、これに各種添加剤を配合したものが有用であることが知られている。

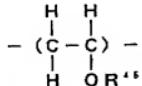
【0005】 しかし、これらの冷凍機油は、上記の冷媒雰囲気下では潤滑性能に劣り、特に空調用冷凍機用コンプレッサーのアルミニウム材と鉄材との間の摩耗を増大させ、実用上大きな問題となっている。この空調用冷凍機用コンプレッサーにはロータリータイプ、スクロールタイプ及びレシプロタイプがあり、アルミニウム材と鉄材の摩擦部分は、ロータリータイプでは軸受部、スクロールタイプではオルダムリング部、レシプロタイプではコンロッド(アルミ) / ピストンピン(鋼) 部などがある。潤滑条件でみると、軸受部やオルダムリング部は、比較的の面圧が低い潤滑部で潤滑油の油性効果が発揮できる領域(以下、油性領域という。)で、コロンロッド / ピストンピン部は、比較的の面圧が高く潤滑油の極圧性能

が要求される領域（以下、極圧領域という。）である。したがって、冷凍機油としては、どのタイプのコンプレッサーに対応できる仕様が望まれるため、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦・摩耗低減効果を示す添加剤の開発が望まれている。從来から冷凍機油に用いられる潤滑性向上剤としては、トリクロレジルホスフェート（以下、TCPという）、トリフェニルホスフェート（以下、TPPという）などの正リン酸エステルが一般的であった。しかし、これらの添加剤は摩擦部分の材料が鉄材と鉄材との組合せに対しては効果があるが、鉄材とアルミニウム材の組み合わせに対しては極圧領域において摩擦を低減させる効果はないため、それには代わる極圧剤が必要となる。

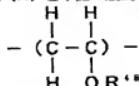
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鉄材との摩擦部分において、油性領域と極圧領域のどちらの領域においても良好な摩擦低減効果を示すことができ、環境汚染をもたらさないR134a等の非燃素系フロン冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適な冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】



【0009】（式中、R45は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）で表される構成単位（A）と下記一般式（XX）



【0011】（式中、R46は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）で表される構成単位（B）と有するポリビニルエーテル共重合体（ただし、構成単位（A）のR45と構成単位（B）のR46は同一ではない。）である上記（4）記載の冷凍機油組成物。

（6）構成単位（A）において、R45がエチル基であり、構成単位（B）において、R46がイソブチル基である上記（5）記載の冷凍機油組成物。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明の冷凍機油組成物においては、基油として鉱油及び/又は合成油が用いられる。この鉱油や合成油については、一般に冷凍機油の基油として用いられて

【課題を解決するための手段】本発明者は既往研究を重ねた結果、特定の多価アルコールの部分エステルと酸性リン酸エステルとを組み合わせた添加剤を使用することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

（1）鉱油及び/又は合成油からなる基油に、組成物全量基準で、（a）多価アルコールと脂肪酸との部分エステルを0.1～5重量%及び（b）酸性リン酸エステル類又はそのアミン塩を0.001～1重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

（2）（a）成分が、3もしくは4価の多価アルコールと炭素数1.2～2.4の脂肪酸との部分エステルである上記（1）記載の冷凍機油組成物。

（3）基油が、含酸素系合成油である上記（1）又は（2）に記載の冷凍機油組成物。

（4）含酸素系合成油が、ポリビニルエーテル、ポリオールエーテル及びポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも一種である上記（3）記載の冷凍機油組成物。

（5）ポリビニルエーテルが、下記一般式（XIX）

【0008】

【化3】

• • • (XIX)

【0010】

【化4】

• • • (XX)

いるものであればよく、特に制限はないが、40°Cにおける動粘度が2～50.0 mm²/s、特に5～20.0 mm²/s、とりわけ10～10.0 mm²/sの範囲にあるものが好適である。また、この基油の低温流動性的指標である流動点については-10°C以下であるのが望ましい。

【0013】このような鉱油、合成油は各種のものがあり、用途などに応じて適宜選定すればよい。鉱油としては、例えばパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、中間基系鉱油などが挙げられ、一方合成油としては、含酸素系合成油及び炭化水素系合成油などが挙げられる。合成油の中で、含酸素系合成油としては、分子中にエーテル基、ケトン基、エステル基、カーボネート基、ヒドロキシル基などを含有する合成油、さらにはこれらの基と

もにヘテロ原子 (S, P, F, Cl, Si, Nなど) を含有する合成油が挙げられ、具体的には、①ポリビニルエーテル、②ポリオールエステル、③ポリアルキレンジリコール、④ポリエステル、⑤カーボネート誘導体、⑥ポリエーテルケトン、⑦フッ素化油などである。

【0014】上記配合酸素系合成油については、最後に詳細に説明する。炭化水素系合成油としては、例えばポリオーリエフィンなどのオレフィン系重合物、アルキルベンゼン、アルキルカーフタレンなどを挙げができる。本発明の冷凍機油組成物においては、基油として前記鉱油を一種用いても二種以上を組み合わせて用いてもよく、また前記合成油を一種用いても二種以上を組み合わせて用いてもよく、あるいは鉱油一種以上と合成油一種以上を組み合わせて用いてもよい。合成油が鉱油よりも好ましいが、特に含酸素系合成油がR-134aなどのフロン冷媒との相溶性がよく、かつ潤滑性能に優れ好適である。中でも、ポリビニルエーテル、ポリオールエステル、ポリアルキレンジリコールが好適である。

【0015】次に、基油に配合される(a)及び(b)成分について説明する。

(a) 成分

本発明の冷凍機油組成物を構成する(a)成分は多価アルコールと脂肪酸との部分エステルであり、摩擦の低減効果、体積抵抗率の点で、3もしくは4価の多価アルコールと炭素数12~24の脂肪酸の部分エステルが好ましい。3もしくは4価の多価アルコールとしては、具体的には、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、エリスリトール、ベンタエリスリトルを挙げることができ、中でもグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンが好ましく、特にグリセリンが好ましい。

【0016】炭素数12~24の脂肪酸としては、直鎖状、分岐鎖状でもよく、また飽和、不飽和でもよい。直鎖状の飽和脂肪酸として、具体的には、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ベンタデシル酸、バルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナノデシル酸、アラキニ酸、ベヘン酸、リグノセリン酸などを挙げることができる。直鎖状の不飽和脂肪酸として、具体的には、リンドル酸、5-ラウロレイン酸、ツツ酸、ミリストリエン酸、ゾーマリン酸、ベトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、コドイン酸、エリカ酸、セラコレイン酸などを挙げることができる。

【0017】分岐鎖状の飽和脂肪酸として、具体的には、各種メチルウニデンカニ酸、各種プロピルノナノ酸、各種メチルデカニ酸、各種プロピルデカニ酸、各種メチルトリデカニ酸、各種メチルテトラデカニ酸、各種メチルペントデカニ酸、各種エチルテトラデカニ酸、各種メチルヘキサデカニ酸、各種プロピルテトラデカニ酸、各種エチルヘキサデカニ酸、各種メチルヘptaデカニ酸、各種ブチルテトラデカニ酸、各種メチルオクタデカニ酸。

ン酸、各種エチルオクタデカニ酸、各種メチルノナノテカニ酸、各種エチルオクタデカニ酸、各種メチルエイコ酸、各種プロピルオクタデカニ酸、各種ブチルオクタデカニ酸、各種メチルドコサン酸、各種ベンチルオクタデカニ酸、各種オキタルリコサン酸、各種エチルドコサン酸、各種プロピルヘキサエイコサン酸、各種ヘキシリオクタデカニ酸；4、4-ジメチルデカニ酸；2-エチル-3-メチルノナノ酸；2、2-ジメチル-4-エチルオクタデカニ酸；2-ブロピル-3-メチルノナノ酸；2、3-ジメチルドデカニ酸；2-ブチル-3-メチルノナノ酸；3、7、11-トリメチルドデカニ酸；4、4-ジメチルテトラデカニ酸；2-ブチル-2-ペニンチルヘブタン酸；2、3-ジメチルテトラデカニ酸；4、8、12-トリメチルリデカニ酸；14、14-ジメチルペニンタデカニ酸；3-メチル-2-ヘブチルノナノ酸；2、2-ジベンチルヘブタン酸；2、2-ジメチルヘキサデカニ酸；2、3-ジメチルヘptaデカニ酸；2、4-ジメチルオクタデカニ酸；2-ブチル-2-ヘブチルノナノ酸；20、20-ジメチルヘンエイコ酸などを挙げることができる。

【0018】分岐鎖状の不飽和脂肪酸として、5-メチル-2-ウニデン酸、2-メチル-2-ドデセン酸、5-メチル-2-トリデセン酸、2-メチル-9-オクタデセン酸、2-エチル-9-オクタデセン酸、2-ブロピル-9-オクタデセン酸、2-メチル-2-エイコセン酸などを挙げることができる。以上の炭素数12~24の脂肪酸の中で、ステアリン酸、オレイン酸、16-メチルヘptaデカニ酸(イソステアリン酸)などが好ましい。

【0019】部分エステルとしては、モノカルボン酸エステル、ジカルボン酸エステルまたはその混合物が好ましい。多価アルコールの脂肪酸の部分エステルとして、具体的に、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノイソステアレート、グリセリンジモノイソステアレートなどを好適なものとして挙げることができる。

【0020】上記の(a)成分は、一種又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。(a)成分の配合量は、組成物全量基準で0.01~5重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的が充分に発揮されず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は0.1~2重量%の範囲である。

(b) 成分

次に、本発明の金属加工用潤滑油組成物を構成する

(b)成分の酸性リン酸エステル類としては、下記一般式(I) (II)

【0021】

〔化5〕



【0022】(式中、R₁ 及び R₂ は炭素数4～30のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基を示し、同一でも異なっていてもよ



〔0024〕(式中、R³ 及び R⁴ は炭素数4～30のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基を示し、同一でも異なっていてもよい。)で表される亜リン酸エステルがある。正リン酸エステルは上記二式(Ⅰ)のジエステルと一般式(Ⅱ)のモノエステルの混合物である。具体的には、例えば、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェートなどを得ることができる。

【0025】亜リン酸エステルとしては、具体的には例えばジブチルハイドロゲンホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、ジステアリルハイドロゲンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイトなどを挙げることができる。以上の酸性リン酸エステル類の中で、例えば2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェートなどを挙げることができる。

【0026】さらに、これらとアミン塩を形成するアミン類としては、例えば下記一般式 (IV)



(式中、Rは炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6～30のアリール基もしくはアリルアルキル基もしくは炭素数2～30のヒドロキシアルキル基を示し、nは1、2又は3を示す。また、Rが複数ある場合、複数のRは同一でも異なっていてもよい。)で表されるモノ置換アミン、ジ置換アミン又はトリ置換アミンが挙げられる。上記一般式(IV)におけるRのうちの炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

【0027】ここで、モノ置換アミンの例としては、ブ

い。) で表される正リン酸エステルと下記一般式 (III)

[0023]

【化6】

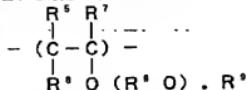
チルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミンなどを挙げることができ、トリ置換アミンの例としては、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアリルアミン、ジオレイルアミン、ジベンジルアミン、ステアリル・モノエタノールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパンールアミン、ベンジル・モノエタノールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパンールなどを挙げができる。また、トリ置換アミンの例としては、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアリルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイル・モノエタノールアミン、ジラウリル・モノプロパンールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシル・モノプロパンールアミン、ジブチル・モノプロパンールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアリル・ジプロパンールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジブロパンールアミン、ブチル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジブロパンールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブロパンールアミンなどを挙げることができる。

【0028】上記の(b)成分は、一種又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。(b)成分の配合量は、組成物全量基準で0.001～1重量%である。この配合量が少なすぎると、本発明の目的が充分に発揮されず、多すぎると、その量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は0.003～0.05重量%の範囲である。

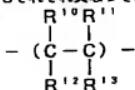
【0029】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じて公知の各種添加剤、例えばトリクロレジホスフェートなど

の極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの酸捕捉剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコーン油、フッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。

【0030】本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロガーパン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R 134a）、ジフルオロメタン（R 32）、ベンタフルオロエタン（R 125）及び1, 1-トリフルオロエタン（R 143a）が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。これ



【0032】（式中、R⁵～R⁷はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R⁸は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R⁹は炭素数1～20の炭化水素基、aはその平均値が0～10の数を示し、R⁵～R⁹は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてもよ



【0034】（式中、R¹⁰～R¹³は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、またR¹⁰～R¹³は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてもよい。）で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル化合物（2）も使用することができる。また、上記ポリビニルエーテル系化合物（1）とポリビニルエーテル系化合物（2）との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物（3）も使用することができる。

【0035】前記一般式（V）におけるR⁵～R⁷はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロ

のハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、R 32とR 125とR 134aとの重量比23:25:52の混合物（以下、R 407Cと称する。）、重量比25:15:60の混合物、R 32とR 125との重量比50:50の混合物（以下、R 410Aと称する。）、R 32とR 125との重量比45:55の混合物（以下、R 410Bと称する。）、R 125とR 143aとR 134aとの重量比44:52:4の混合物（以下、R 404Aと称する。）、R 125とR 143aとの重量比50:50の混合物（以下、R 507と称する。）などを挙げることができる。最後に、基油として使用的含酸素系合成油について詳述する。前記のポリビニルエーテルとしては、例えば一般式（V）

【0031】

【化7】

く、またR⁸Oが複数ある場合には、複数のR⁸Oは同一でも異なっていてもよい。）で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物（1）を挙げることができる。また、上記一般式（V）で表される構成単位と、下記一般式（VI）

【0033】

【化8】



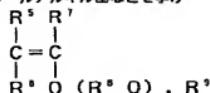
ベンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、エニル基、各種メチルエニル基、各種エチルエニル基、各種ジメチルエニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を挙げることができる。なお、これらのR⁵～R⁷としては、特に水素原子が好ましい。

【0036】一方、前記一般式（V）中のR⁸は、炭素数1～10、好ましくは2～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数1～10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1, 2-ブロビレン基；2-フェニル-1, 2-ブロビレン基；1, 3-ブロビレン基；各種ブチレン基；各種ベンチレン基；各種ヘキシレン基；各種

ヘブチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基；各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などを挙げることができる。これらの中で炭素数2～4の脂肪族基が特に好ましい。

【0037】また、炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1, 1-ビスマトキシメチルエチレン基；1, 2-ビスマトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基などを好適に挙げることができる。なお、前記一般式(V)におけるaはR⁸の繰り返し数を示し、その平均値が0～1.0、好ましくは0～5の範囲の致である。R⁸0が複数ある場合には、複数のR⁸0は同一でも異なっていてよい。

【0038】さらに、前記一般式(V)におけるR⁹は炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ブチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種ブロビルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルブロビル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを挙げ



ることができる。

【0039】このポリビニルエーテル系化合物(1)は、前記一般式(V)で表される構成単位を有するものであるが、その繰り返し数(重合度)は、所望する勧粘度に応じ適宜選択すればよい。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が3.5～7.0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が3.5未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0040】また、ポリビニルエーテル系化合物(2)は、前記一般式(V)で表される構成単位と前記一般式(VI)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであつて、該一般式(VI)において、R10～R13は、それぞれ水素原子又は炭素数1～2.0の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてよい。ここで、炭素数1～2.0の炭化水素基としては、前記一般式(V)におけるR⁹の説明において示したものと同じものを挙げができる。なお、R10～R13は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてよい。

【0041】前記一般式(V)で表される構成単位と前記一般式(VI)で表される構成単位とを有するブロックまたはランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)の重合度は、所望する勧粘度に応じて適宜選択すればよい。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が3.5～7.0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が3.5未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0042】さらに、ポリビニルエーテル化合物(3)は、前記ポリビニルエーテル系化合物(1)と前記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるものであるが、その混合割合については特に制限はない。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと、対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いいることができるビニルエーテル系モノマーは、下記一般式(VII)

【0043】

【化9】

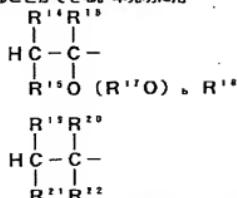
... (VII)

【0044】(式中、R⁵～R⁹及びaは、前記と同じである。)で表されるものである。このビニルエーテル

系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)、(2)に対応する各種のものがあるが、例えば



【0046】(式中、R10～R13は前記と同じである。)で表されるものであり、該モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ベンゼン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換スチレンなどを挙げることができる。本発明に用



【0048】(式中、R₁₄～R₁₆は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、R₁₄～R₁₆はたがいに同一でも異なっていてもよく、R₁₉～R₂₂は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、R₁₉～R₂₂はたがいに同一でも異なっていてもよい。R₁₇は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素

キシプロベン: 2-*tert*-ブトキシプロベン; 1-メトキシ-1-ブテン; 1-エトキシ-1-ブテン; 1-*n*-ブロボキシ-1-ブテン; 1-イソブロボキシ-1-ブテン; 1-*n*-ブトキシ-1-ブテン; 1-イソブトキシ-1-ブテン; 1-*sec*-ブトキシ-1-ブテン; 1-*tert*-ブトキシ-1-ブテン; 2-メトキシ-1-ブテン; 2-エトキシ-1-ブテン; 2-*n*-ブロボキシ-1-ブテン; 2-イソブロボキシ-1-ブテン; 2-*n*-ブトキシ-1-ブテン; 2-イソブトキシ-1-ブテン; 2-*sec*-ブトキシ-1-ブテン; 2-*tert*-ブトキシ-1-ブテン; 2-メトキシ-2-ブテン; 2-エトキシ-2-ブテン; 2-*n*-ブロボキシ-2-ブテン; 2-イソブロボキシ-2-ブテン; 2-*n*-ブトキシ-2-ブテン; 2-イソブトキシ-2-ブテン; 2-*sec*-ブトキシ-2-ブテン; 2-*tert*-ブトキシ-2-ブテンなどを挙げることができる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。また、オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、下記一般式(VI)11)

[0045]

188-51

111781

• • • (VIII)

いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端
端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般
式 (IX) 又は (X)

[0047]

[卷11]

- - - (IX)

... (x)

数2～20の二価のエーテル結合醸素含有炭化水素基、R₁₈は炭素数1～20の炭化水素基、bはその平均値が0～1.0の数を示し、R₁₇Oが複数ある場合には、複数のR₁₇Oは同一でも異なっていてもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式 (X1) 又は (X11)

【化12】



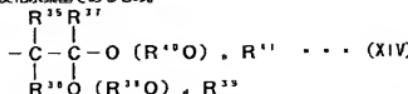
【0050】(式中、R²³～R²⁵は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、R²³～R²⁵はたがいに同一でも異なっていてもよく、R²⁸～R³¹は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、R²⁸～R³¹はたがいに同一でも異なっていてもよい。R²⁶は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R²⁷は炭素数1～20の炭化水素基、cはその平均値が



【0052】(式中、R³²～R³⁴は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。このようなボリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明の冷凍機油組成物の基油として好適である。

(1) その一つの末端が一般式 (IX) 又は (X) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI) 又は (XII) で表される構造を有し、一般式 (V) におけるR⁵～R⁷が共に水素原子、aが0～4の数、R⁸が炭素数2～4の二価の炭化水素基及びR⁹が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式 (V) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (IX) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI) で表される構造を有し、一般式 (V) におけるR⁵～R⁷が共に水素原子、aが0～4の数、R⁸が炭素数2～4の二価の炭化水素基及びR⁹が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。



【0056】(式中、R³⁵～R³⁷は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R³⁸及びR⁴⁰はそれぞ

0～10の数を示し、R²⁶Oが複数ある場合には、複数のR²⁶Oは同一でも異なっていてもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式 (IX) 又は (X) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XIII)

【0051】

【化13】

【0053】(3) その一つの末端が一般式 (IX) 又は (X) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XIII) で表される構造を有し、一般式 (V) におけるR⁵～R⁷が共に水素原子、aが0～4の数、R⁸が炭素数2～4の二価の炭化水素基及びR⁹が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式 (V) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (IX) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XII) で表される構造を有し、一般式 (V) におけるR⁵～R⁷が共に水素原子、aが0～4の数、R⁸が炭素数2～4の二価の炭化水素基及びR⁹が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

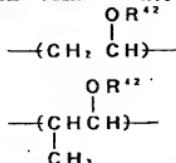
【0054】また、本発明においては、前記一般式 (V) で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式 (IX) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XIV)

【0055】

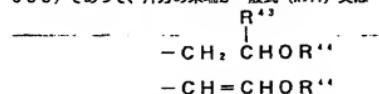
【化14】

れ炭素数2～10の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R³⁹及びR⁴¹はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらは

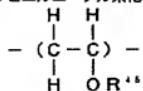
たがいに同一でも異なっていてもよく、d及びeはそれぞれその平均値が0~10の数を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、また複数のR38Oがある場合には複数のR38Oは同一でも異なっていてもよいし、複数のR40Oがある場合には複数のR40Oは同一で



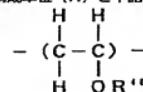
【0058】(式中、R42は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300~3,000(好ましくは300~2,000)であって、片方の末端が一般式(XVII)又は



【0060】(式中、R43は炭素数1~3のアルキル基、R44は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合体又は共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使



【0062】(式中、R45は炭素数1~3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(A)を有するポリビニルエーテル単独重合体、又は構成単位(A)と下記一般式



【0064】(式中、R46は炭素数3~20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)と有するポリビニルエーテル共重合体(但し、構成単位(A)のR45及び(B)のR46は同一ではない。)が特に好適に使用される。R45が炭素数1~3のアルキル基、R46が炭素数3~20のアルキル基の場合がより好ましく、特にR45がエチル基の場合の単独重合体やR45がメチル基又はエチル基、R46が炭素数3~6のアルキル基の場合の共重合体の場合が好適で、中でもR45がエチル基、R46がイソ

も異なっていてもよい。)で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、下記一般式(XV)又は(XVI)

【0057】

【化15】

... (XV)

... (XVI)

【XVIII】

【0059】

【化16】

... (XVII)

... (XVIII)

用することができる。また、下記一般式(XIX)

【0061】

【化17】

... (XIX)

(XX)

【0063】

【化18】

... (XX)

ブチル基の場合の共重合体が最適で、その場合構成単位(A)と構成単位(B)との割合は、モル比で95:5~50:50の範囲が好ましく、95:5~70:30の範囲がより好ましい。なお、該共重合体は、ランダム体でもブロック体でもよい。

【0065】前記のポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

る。重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。ブレンステッド酸類としては、例えばブッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、塩化水素、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、有機金属化合物としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0066】これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、イソブロパノール、ブタノール、イソブタノール、*s*-*c*-ブタノール、*t*-*r*-ブタノール、各種ベンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数1~20の飽和脂肪族アルコール、アリルアルコールなどの炭素数3~10の不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。

【0067】ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例えば酢酸；ブロピオン酸；*n*-酪酸；イソ酪酸；*n*-吉草酸；イソ吉草酸；*2*-メチル酪酸；ビバロ酸；*n*-カブロン酸；*2*、*2*-ジメチル酪酸；*2*-メチル吉草酸；*3*-メチル吉草酸；*4*-メチル吉草酸；エナント酸；*2*-メチルカブロン酸；カブリル酸；*2*-エチルカブロン酸；*2*-*n*-ブロピル吉草酸；*n*-ノナノン酸；*3*、*5*、*5*-トリメチルカブロン酸；カブリル酸；ウンドカラン酸などが挙げられる。

【0068】また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0~100°C程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

【0069】ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルキル基が脱離したものとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由來のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

【0070】一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘニアセタールのカルボン酸エステルとなる。このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

【0071】前記一般式(VI)で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、-80~150°Cの間で開始することができる。通常は-80~50°Cの範囲で行うことができる。また、重合反応は反応開始後10秒から10時間程度で終了する。この重合反応における分子量の調節について、前記一般式(VII)で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記ブレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

【0072】この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好んで使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常の分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(V)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

【0073】本発明に用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素/酸素モル比が3.5~7.0の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素/酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素/酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の大きなモノマーの比率が得られ、炭素/酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の小さなモノマーが得られる。

【0074】また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素/酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールや

メトキシエタノールなどの炭素/酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0075】さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素/酸素モル比より炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

【0076】前記のポリオールエステルとしては、少なくとも2個の水酸基を含む多価ドロキシ化合物のカルボン酸エステルが挙げられ、例えば一般式(XXI)

R47 [OCOR48] f . . . (XXI)

(式中、R47は炭化水素基、R48は水素原子又は炭素数1~2の炭化水素基、fは2~6の整数を示し、複数の-O-COR48は同一でも異なるてもよい。)で表されるものを用いることができる。

【0077】上記一般式(XXI)において、R47は炭化水素基を示し、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数2~10のアルキル基である。R48は水素原子又は炭素数1~2の炭化水素基であり、好ましくは炭素数2~16のアルキル基である。上記一般式(XX)

R49 - [(OR50) g - O-R51] h . . . (XXII)

(式中、R49は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアシル基又は結合部2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、R50は炭素数2~4のアルキレン基、R51は水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基、hは1~6の整数、gはg×hの平均値が6~8となる数を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0080】上記一般式(XXII)において、R49、R51におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノル基、各種デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘテル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

【0081】また、R49、R51における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1~9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

【0082】R49及びR51が、いずれもアルキル基又は

I)で表されるポリオールエステルは、一般式(XXII)

R47 (OH) f . . . (XXII)

(式中、R47及びfは前記と同じである。)で表される多価アルコールと、一般式(XXIII)

R48COOH . . . (XXIII)

(式中、R48は前記と同じである。)で表されるカルボン酸又はそのエステルや酸ハライドなどの反応性誘導体とを反応させることにより得ることができる。

【0078】上記一般式(XXII)で表される多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエリスリートル、ジベンタエリスリートル、ソルビトールなどを挙げることができる。一方、(XXIII)で表されるカルボン酸としては、例えばプロピオン酸、酪酸、ビパリン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸などを挙げることができる。

【0079】前記③のポリアルキレングリコールとしては、上記一般式(XXIV)

. . . (XXIV)

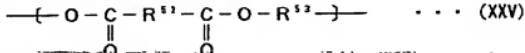
シリル基である場合には、R49とR51はたがいに同一でも異なっていてもよい。さらにhが2以上の場合には、1分子中の複数のR51は同一でも異なっていてもよい。R49が結合部2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものでも環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。また、結合部位3~6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエリスリートル、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

【0083】この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2~6である。前記一般式(XXIV)中のR50は炭素数2~4のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシブロピレン基、オキシブチレン基を挙げることができる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいが、2個以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシブロピレン単位を含むものが好ましく、特にオキシアルキ

ン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものが好適である。なお、2個以上のオキシアルキレン基が含まれる場合はランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

〔0084〕前記一般式(XXIV)中の h は1~6の整数で、R'49の結合部位の数に応じて定められる。例えばR'49がアルキル基やアシル基の場合、 h は1であり、R'49が結合部位2、3、4、5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 h はそれぞれ2、3、4、5及び6となる。また、 g は $g \times h$ の平均値が6~80となる数であり、 $g \times h$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的には十分に達せられない場合がある。

【0085】前記一般式 (XIV) で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、5.0モル%以下になるような割合



であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下する場合がある。

【0086】前記一般式(XXIV)で表されるポリアルキレンジリコールとしては、ポリオキシプロビレンジリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロビレンジリコールモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロビレンジリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロビレンジリコールモノブチルエーテル、及びポリオキシプロビレンジリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロビレンジリコールジセテートなどが、経済性及び効果の点で好適である。前記④のポリエステルとしては、例え一般式(XXV)

[0087]

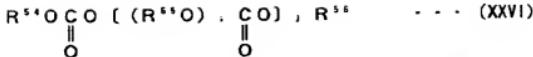
[化19]

3, 6-ジオキサー-1, 1, 4, 4, 7, 7-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサ-1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 11-ウニンデシレン基; 3-オキサー-1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 5-ペンチレン基; 3, 6-ジオキサー-1, 2, 4, 5, 7, 8-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサ-1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11-オクタメチル-1, 11-ウニンデシレン基; 3-オキサー-1-メチル-1, 5-ペンチレン基; 3-オキサー-1-エチル-1, 5-ペンチレン基; 3-オキサー-1, 2-ジメチル-1, 5-ペンチレン基; 3-オキサー-1-メチル-4-エチル-1, 5-ペンチレン基; 4-オキサー-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1, 7-ヘプチレン基; 4, 8-ジオキサー-2, 2, 6, 6, 10, 10-ヘキサメチル-1, 11-ウニンデシレン基などを挙げることができる。なお、R52, R53は構成単位毎に同じでも異なっていてもよい。

〔0089〕さらに、前記一般式(XVI)で表される脂肪族ポリエステル誘導体は、分子量(GPCによる測定値)が3000~2,000であることが望ましい。ここで分子量が3,000未満のものでは、動粘度が小さすぎ、また2,000を超えるものではワックス状となり、いずれも冷凍機油として好ましくない。このようないポリエステルについては、国際公開公報WO91/07479号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。前記⑤のカーボネート誘導体としては、例えば一般式(XVII)

卷之三

[6853]



【0091】(式中、R⁵⁴及びR⁵⁶は、それぞれ炭素数30以下の炭化水素基又は炭素数2~30のエーテル結合を有する炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R⁵⁵は炭素数2~24のアルキレン基、iは1~100の整数、jは1~10の整数を示す。)で表されるポリカーボネートを挙げることができる。

【0092】上記一般式(XXVI)において、R⁵⁴及びR⁵⁶は、それぞれ炭素数30以下の炭化水素基又は炭素数2~30のエーテル結合を有する炭化水素基であって、炭素数30以下の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘテル基、各種オクチル基、各種ニオル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ベンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘptaデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイシカル基などの脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカヒル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシル基、各種ナフチル基などの芳香族炭化水素基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、スチリル基、シンナミル基などの芳香族炭化水素基などを挙げることができる。

【0093】また、炭素数2~30のエーテル結合を有する炭化水素基としては、例えば一般式(XXVI)
- (R⁵⁷-O)_k - R⁵⁸ $\cdots \cdots$ (XXVII)

(式中、R⁵⁷は炭素数2又は3のアルキレン基(エチレン基、ブロビレン基、トリメチレン基)、R⁵⁸は炭素数2~8以下の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基(R⁵⁴及びR⁵⁶の具体例で挙げた基と同様のもの)、kは1~20の整数を示す。)で表されるグリコールエーテル基、具体的にはエチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル基、トリエチレングリコールモノエチルエーテル基、ブロビレングリコールモノメチルエーテル基、ブロビレングリコールモノエチルエーテル基、トリブロビレングリコールモノn-ブチルエーテル基などのアルキレングリコールモノアルキルエーテル基などを挙げることができる。

エーテル基などを挙げができる。R⁵⁴及びR⁵⁶については、これらの中では、n-ブチル基、イソブチル基、イソアミル基、シクロヘキシル基、イソヘプチル基、3-メチルヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基、エチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノメチルエーテル基、トリエチレングリコールモノメチルエーテル基、ブロビレングリコールモノブチルエーテル基、ジブロビレングリコールモノエチルエーテル基、シブロビレングリコールモノn-ブチルエーテル基、トリブロビレングリコールモノn-ブチルエーテル基などのアルキレングリコールモノアルキルエーテル基などがほしい。

【0094】また、前記一般式(XXVI)において、R⁵⁵は炭素数2~24のアルキレン基であり、具体例としてはエチレン基、ブロビレン基、ブチレン基、アミレン基、メチルアミレン基、エチルアミレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、エチルヘキシレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基などを挙げができる。R⁵⁵が複数ある場合は、複数のR⁵⁵は同一でも異なっていてもよい。

【0095】この一般式(XXVI)で表されるポリカーボネートは、分子量(重量平均分子量)が3000~3,000、好ましくは400~1,500のものが好適である。分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎて润滑油として不適当であり、逆に3,000を超えるものでは、ワックス状となり润滑油としての使用が困難となり好ましくない。

【0096】このポリカーボネートは、各種の方法により製造することができるが、通常は炭酸ジエチルあるいはホスゲンなどの炭酸エチル形成性誘導体と脂肪族二価アルコールを原料として製造される。これらを用いてポリカーボネートを製造するには、通常のポリカーボネートの製造法に従えばよく、一般にはエステル交換法やホスゲン法によればよい。

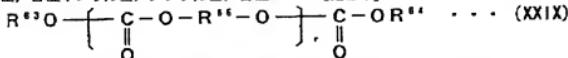
【0097】上記ポリカーボネートは特開平3-217495号公報に詳細に記載されるものをいずれも使用することができる。さらに、カーボネート誘導体として、一般式(XXVIII)



(式中、R⁵⁹及びR⁶⁰は、それぞれ炭素数1~20の脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香族炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R⁶¹及びR⁶²は、それぞれエチレン基又はイソブロビレン

基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、p及びqは、それぞれ1~100の数を示す。)で表されるグリコールエーテルカーボネートを使用することができる。

【0098】上記一般式(XVIII)において、R59及びR60における脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基；各種ノンイリル基；各種デシル基；各種ウンデシル基；各種デシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ベンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘptaデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などを挙げることができる。脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、テカヒドロナフチル基、トリシクロドカニル基などを挙げることができる。芳香族炭化水素の具体例としては、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メチシル基、各種



【0101】(式中、R₆₃及びR₆₄は、それぞれ炭素数1~15のアルキル基又は炭素数2~12の1価のアルコール残基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R₆₅は炭素数2~12のアルキレン基を示し、rは0~30の整数を示す。)で表される炭酸エステルを使用することもできる。

【0102】上記一般式 (XXIX) において、R₆₃及びR₆₄は、それぞれ炭素数1～15、好ましくは炭素数2～9のアルキル基又は炭素数2～12、好ましくは2～9の1価アルコール残基を示し、R₆₅は炭素数2～12、好ましくは2～9のアルキレン基を示し、rは0～3、好ましくは1～3の整数を示す。上記条件を満たさない炭酸エスチルを使用すると、冷媒との相溶性などの各種性能が劣るため好ましくない。R₆₃及びR₆₄における炭素数1～15のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロブリル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノノリル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソブロブリ基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソベンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラドシル基、イソベンタデシル基などを挙げができる。

【0103】また、炭素数2～12の2価のアルコール残基としては、具体的には、エチレンギリコール：1、3-ブロバンジオール；ブロビレンギリコール：1、4-ブタンジオール；1、2-ブタンジオール；8-メチル-1、3-ブロバンジオール；1、5-ペնタバンジオール。

ナフチル基などを挙げることができる。芳香脂肪族炭化水素基の具体例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、スチリル基、シンナミル基などを挙げることができる。

〔0099〕前記一般式(XXVII)で表されるグリコールエーテルカーボネートは、例えばボリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを、比較的の低沸点のアルコールの炭酸エステルの過剰存在下でエステル交換させることによって製造することができる。上記のグリコールエーテルカーボネートについては、特開平3-149295号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。さらに、カーボネート誘導体として、一般式(IV)式

[0100]

【化21】

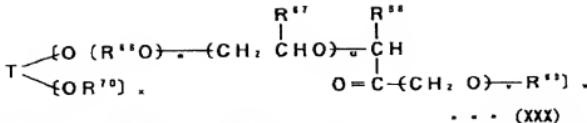
ール；ネオベンチレングリコール；1, 6-ヘキサンジオール；2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール；1, 7-ヘプタンジオール；2-メチル-2-ブロブリル-1, 3-ブロパンジオール；2, 2-ジエチル-1, 3-ブロパンジオール；1, 8-オクタンジオール；1, 9-ノナジオール；1, 10-デカジオール；1, 11-ウンケンジオール；1, 12-ドデカジオールなどの種類を挙げることができる。

〔0104〕さらに、R65で表される炭素数2~12のアルキル基としては、具体的には、エチレン基；トリメチレン基；プロピレン基；トラメチレン基；ブチレン基；2-メチルトリメチレン基；ベンタメチレン基；2、2-ジメチルトリメチレン基；ヘキサメチレン基；2-エチル-2-メチルトリメチレン基；ヘプタメチレン基；2-メチル-2-ブロピルトリメチレン基；2、2-ジエチルトリメチレン基；オクタメチレン基；ノナメチレン基；デカメチレン基；ウンデカメチレン基；ドデカメチレン基などの直鎖構造や分岐構造を有するものも表すことができる。

【0105】上記炭酸エチルの分子量は特に限定されるものでないが、圧縮機の密封性をより向上させるなどの点から、数平均分子量が $2000 \sim 3,000$ のものが好適に使用され、数平均分子量が $3000 \sim 2,000$ のものがより好適に使用される。上記炭酸エチルについては、特開平4-63893号公報に詳細に記載されているものをいすれも使用することができます。前記のボリマーイニケータントは、例示一概して (YMM)

[0106]

[化33]



【0107】(式中、Tは1～8価のアルコール残基、R₆₆は炭素数2～4のアルキレン基、R₆₇はメチル基又はエチル基、R₆₈及びR₇₀は、それぞれ水素原子、炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R₆₉は炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、s及びvは0～3の数、wは1～8の数、xは0～7の数、かつw+xは1～8を満たし、vは0又は1を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0108】上記一般式(XXX)において、Tは1～8価のアルコール残基であり、Tを残基とするアルコールとしては、1価アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、直鎖又は分岐のブロビアルコール、直鎖または分岐のブチルアルコール、直鎖又は分岐のペンチルアルコール、直鎖又は分岐のヘキシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプチルアルコール、直鎖又は分岐のオクチルアルコール、直鎖又は分岐のノノアルコール、直鎖又は分岐のデシルアルコール、直鎖又は分岐のウニデシルアルコール、直鎖又は分岐のドデシルアルコール、直鎖又は分岐のトリデシルアルコール、直鎖又は分岐のペタデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘキサデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘptaデシルアルコール、直鎖又は分岐のオクタデシルアルコール、直鎖又は分岐のノナデシルアルコール、直鎖又は分岐のエイコシアルコールなどの脂肪族1価アルコール；フェノール、メチルフェノール、ノルフェノール、オクチルフェノール、ナフトールなどの芳香族アルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどの芳香脂肪族アルコール；及びこれらの部分エーテル化物などを、2価アルコールとして、例えばエチレンギリコール、ブロビレンギリコール、ブチレンギリコール、ネオベンチレンギリコール、テトラメチレンギリコールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、カテコール、レジルシノール、ビスフェノールA、ビスフェニルオジカルなどの芳香族アルコール、及びこれらの部分エーテル化物などを、3価アルコールとして、例えばグリセリン；トリメチロールプロパン；トリメチロールエタン；トリメチロールブタン；1,3,5-ペタヘキシトオリノールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、ビロガロール、メチルビロガロール、5-s-c-e-c-ブチルビロガロールなどの芳香族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを、4価～8価のアルコールとして、例えばベンタエリ

スリートル、ジグリセリン、ソルビタン、トリグリセリン、ソルビトール、ジベンタエリスリートル、テトラグリセリン、ベンタグリセリン、ヘキサグリセリン、トリベンタエリスリートルなどの脂肪族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを挙げることができる。

【0109】また、前記一般式(XXX)において、R₆₆で示される炭素数2～4のアルキレン基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、具体例としては、エチレン基；ブロビレン基；エチルエチレン基；1,1-ジメチルエチレン基；1,2-ジメチルエチレン基などを挙げることができる。また、R₆₈～R₇₀で示される炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基；エチル基；ブロビル基；ブチル基；ベンチル基；ヘプチル基；オクチル基；ノリル基；デシル基；ウンデシル基；ラウリル基；ミリスチル基；パルミチル基；ステアリル基などの直鎖アルキル基、イソブロビル基；イソブチル基；イソアミル基；2-エチルヘキシル基；イソステアリル基；2-ヘプチルウンデシル基などの分岐鎖アルキル基、フェニル基；メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを挙げることができる。

【0110】前記一般式(XXX)において、s及びvは0～3の数を示し、s, uが3.0を越えると分子内におけるエーテル基の寄与が増し、冷媒との相溶性、電気絶縁性、吸湿性の面で好ましくない。また、wは1～8の数、xは0～7の数であって、w+xは1～8の関係を満たし、これらの数は平均値を示し、整数には限られない。vは0又は1である。また、s×w個のR₆₆はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、u×w個のR₆₇はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。wが2以上の場合、w個のs, u, v, R₆₈及びR₆₉はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、さらにx×gが2以上の場合、x個のR₇₀はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

【0111】上記一般式(XXX)で表されるポリエーテルケトンを製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、二級のアルキルオキシアルコールを次亜塩素酸塩と酢酸によって酸化する方法(特開平4-122671(6号公報))、あるいは水酸化アルミニウムとケトンを用いて酸化する方法(特開平3-167149(6号公報))を用いることができる。

【0112】前記②のフッ素化油としては、例えばフッ化シリコーン油、パーフルオロポリエーテル、アルカンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物などを挙げることができる。アルカンとパーフルオロアル

据低減効果を示すことができ、環境汚染をもたらさない R 134a 等の非塩素系フロン冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適な冷凍機油組成物を提供することができ。したがって、本発明の冷凍機油組成物は、ロータリ

ータイプ、スクロールタイプ、レシプロタイプ等の全てのタイプのコンプレッサーを有する冷凍機に対応できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 10 M 105:14
107:24
129:28
137:04)
C 10 N 30:02
30:06
40:30

識別記号

F 1

マーク (参考)

(72) 発明者 富永 正一

東京都千代田区丸の内三丁目1番1号

F ターム (参考) 4H104 BB33A BB34A BB35C BB37A
BB44A BH02C BH03C BH05C
CB02A CB13A CB14A CJ13A
DA02A EB02 LA03 LA20
PA20